

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-264367
(43)Date of publication of application : 21.09.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/10
H01M 8/02

(21)Application number : 03-023623

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1991

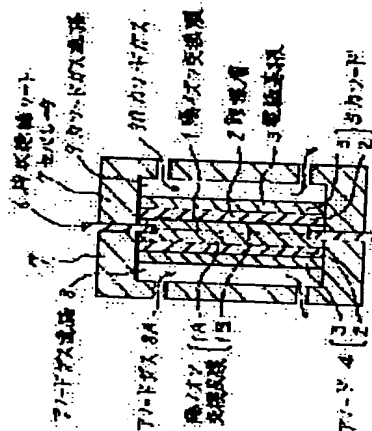
(72)Inventor : SAKAMOTO YASUTAKA

(54) SOLID MACROMOLECULE ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce ion conductive resistance and the contact resistance with an electrode to lessen voltage drop to current density by enabling thinning an ion exchange membrane in a solid macromolecule electrolyte type fuel cell.

CONSTITUTION: A pair of ion exchange membranes, in which an ion exchange membrane of a solid macromolecule electrolyte type fuel cell is previously applied to and formed on each catalyst layer surface of a pair of electrodes, is made to be mutually integrated as a heat fusion body, and film-thinning and conductive resistance lowering are made possible. The ion exchange membrane is made a positive ion exchange membrane, which is made a membrane in which the solution of a fluororesin system positive ion exchange membrane is applied to an electrode catalyst layer surface to be heated and dried. Moreover the inner peripheral edge of a frame-like insulating sheet 6 is buried in the outer peripheral part of the positive ion exchange membrane in this structure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-264367

(43)公開日 平成4年(1992)9月21日

(51)Int.Cl.³

H 0 1 M 8/10
8/02

識別記号

庁内整理番号

9062-4K

E 9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-23623

(22)出願日 平成3年(1991)2月19日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 坂本 康孝

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

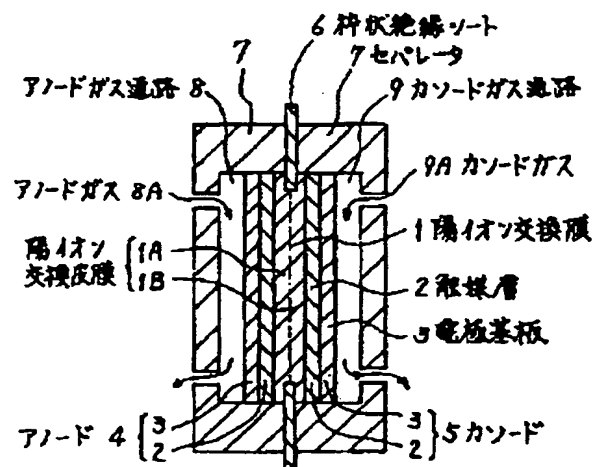
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】固体高分子電解質型燃料電池におけるイオン交換膜の薄膜化を可能にすることにより、イオン伝導抵抗および電極との接触抵抗を低減し、電流密度に対する電圧降下を減らす。

【構成】固体高分子電解質型燃料電池のイオン交換膜を一对の電極それぞれの触媒層の表面にあらかじめ塗布形成された一对のイオン交換皮膜を相互に熱融着体として一体化したものとし、薄膜化およびイオン電導抵抗の低減を可能にする。また、イオン交換皮膜は陽イオン交換皮膜とし、この陽イオン交換皮膜はふっ素樹脂系陽イオン交換膜の溶液を電極の触媒層表面に塗布し加熱乾燥したものとす。さらに、陽イオン交換膜の外周部分に枠状絶縁シートの内周縁を埋設した構造とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質で導電性の電極基材と、その一方の面に形成された触媒活物質を含む触媒層とからなる一対の電極と、この一対の電極の前記触媒層間に密着して挟持されたイオン交換膜との積層体が、枠状絶縁シートを介在させて、反応ガス通路を有する一対のセパレータ間に気密に挟持されたものにおいて、前記イオン交換膜が前記一対の電極それぞれの触媒層の表面にあらかじめ塗布形成された一対のイオン交換皮膜の熱融着体からなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】イオン交換皮膜が陽イオン交換皮膜であり、この陽イオン交換皮膜がふっ素樹脂系イオン交換膜の溶液を電極の触媒層表面に塗布し加熱乾燥したものからなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】枠状絶縁シートの内周縁が陽イオン交換皮膜の熱融着体からなる陽イオン交換膜の層間に埋設され、前記陽イオン交換膜の周囲に露出した前記枠状絶縁シートの外周部分が一対のセパレータ間に気密に挟持されてなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】陽イオン交換皮膜が枠状絶縁シート全体を挟むよう一対の電極の外側にまで延長され、この延長部分が一対のセパレータ間に気密に挟持されてなることを特徴とする請求項1または請求項3のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、固体高分子電解質型燃料電池のセル構造、特に陽イオン交換膜の薄膜化に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池はこれに用いる電解質の種類により、例えばアルカリ型、固体高分子電解質型、およびりん酸型などの低温動作型の燃料電池と、溶融炭酸塩型、固体酸化物電解質型等の高温動作型の燃料電池とに大別される。この内、固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜（イオン交換膜）をアノード、カソード一対の電極で挟持し、これをさらに各電極に反応ガスを供給するガス通路を有する導電材からなる一対のセパレータ間に挟持した構造となっている。固体高分子電解質膜は、スルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜をカチオン導電性膜として使用したもの、フロロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフロライドの混合膜、あるいはフロロカーボンマトリックスにトリフロロエチレンをグラフト化したものなどが知られているが、最近ではパーフロロカーボンスルホン酸膜（米国、デュポン社製、商品名ナフィオン膜）を用いることにより、燃料電池を長寿命化したもの等が知られている。陽イオン交換膜は分子中にプロトン（水素イオン）交換基

を持ち、飽和状態に含水させることにより常温で $20\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の比抵抗を示し、プロトン導電性電解質として機能する。また、飽和含水量は温度によって変化する。電極基材は触媒層への反応ガスの供給手段および集電体として機能する。

【0003】図4は陽イオン交換膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池の動作原理を示す説明図であり、燃料極（アノード）4では供給された水素がプロトンと電子を生成する電極反応が起こり、生成したプロトンは陽イオン交換膜1中を空気極（カソード）5に向かって移動し、電子は外部回路を通過してカソードに移動し、この時発電が行われる。一方、カソード5においては、供給された酸素と陽イオン交換膜1中を移動したプロトンと外部回路を通過した電子とが反応して水を生成する電極反応が行われる。

【0004】このような陽イオン交換膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池においては、プロトンがアノードからカソードに向かって陽イオン交換膜中を移動する際、水和の状態で移動するためにアノード近傍では含水量が減少し、陽イオン交換膜が乾いてくるという現象が発生する。このためにアノード近傍には水を供給して乾燥を防がないとプロトンの移動が困難になり、セルの内部抵抗が増して抵抗分極による燃料電池の電圧降下が大きくなる。このように、固体高分子電解質型燃料電池ではセルの内部抵抗の中でも、陽イオン交換膜のイオン伝導抵抗が抵抗分極の大半を占め、かつ陽イオン交換膜と電極（触媒層）との接触抵抗も主要なファクターを占める。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、燃料電池の発電特性（I-V特性）に重大な影響を持つ陽イオン交換膜のイオン伝導抵抗は、一般に陽イオン交換膜の厚みにより管理されるが、陽イオン交換膜（例えばナフィオン膜）を一対の電極間に挟持して使用する従来の固体高分子電解質型燃料電池においては、主として陽イオン交換膜の機械的強度の制約により、陽イオン交換膜の厚みを薄くすることが困難であり、通常0.13mmから0.25mm程度の厚い陽イオン交換膜が用いられており、イオン伝導抵抗を所望の値にコントロールできないという問題があった。また、陽イオン交換膜と電極との界面の接触抵抗もその低減が困難であった。さらに、陽イオン交換膜は水分量の増加に伴って膨張するので、陽イオン交換膜の厚みが厚いと寸法変化が大きくなって燃料電池の形状安定性が低下するとともに、水分の供給量が増してその安定供給が困難になるなどの不都合が生ずる。

【0006】この発明の目的は、イオン交換膜の薄膜化を可能にすることにより、イオン伝導抵抗および電極との接触抵抗を低減し、電流密度に対する電圧降下を減らすとともに、イオン交換膜の寸法変化を少なくすること

にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、この発明によれば、多孔質で導電性の電極基材と、その一方の面に形成された触媒活物質を含む触媒層とからなる一対の電極と、この一対の電極の前記触媒層間に密着して挟持されたイオン交換膜との積層体が、棒状絶縁シートを介在させて、反応ガス通路を有する一対のセパレータ間に気密に挟持されたものにおいて、前記イオン交換膜が前記一対の電極それぞれの触媒層の表面にあら

かじめ塗布形成された一対のイオン交換皮膜の熱融着体からなるものとする。

【0008】また、イオン交換皮膜が陽イオン交換皮膜であり、この陽イオン交換皮膜がふっ素樹脂系陽イオン交換膜の溶液を電極の触媒層表面に塗布し加熱乾燥したものからなるものとする。

【0009】さらに、棒状絶縁シートの内周縁が陽イオン交換皮膜の熱融着体からなる陽イオン交換膜の層間に埋設され、前記陽イオン交換膜の周囲に露出した棒状絶縁シートの外周部分が一対のセパレータ間に気密に挟持されてなるものとするか、さらにまた、陽イオン交換皮膜が棒状絶縁シート全体を挟むよう一対の電極の外側にまで延長され、この延長部分が一対のセパレータ間に挟持されてなるものとする。

【0010】

【作用】この発明の構成において、イオン交換膜を一対の電極それぞれの触媒層の表面にあらかじめ塗布形成された一対のイオン交換皮膜を相互に熱融着体として一体化したことにより、薄膜化したイオン交換膜を電極と一体化した状態で容易に形成でき、したがってイオン電導抵抗および電極との接触抵抗が低く、電圧降下の少ない固体高分子電解質型燃料電池が得られるとともに、薄膜化されて水膨張による寸法変化も少なく、優れた形態安定性および水分の補給性能が得られる。

【0011】また、陽イオン交換皮膜をふっ素樹脂系陽イオン交換膜の溶液を電極の触媒層表面に塗布し加熱乾燥したものとしたことにより、塗布する塗膜の厚みにより所望の厚みに薄膜化した陽イオン交換膜を形成できるとともに、陽イオン交換膜の厚みの自由度を向上させる機能が得られる。

【0012】さらに、棒状絶縁シートの内周縁を陽イオン交換膜の層間に埋設し、露出した棒状絶縁シートの外周部分を一対のセパレータ間に気密に挟持するか、あるいは陽イオン交換皮膜を棒状絶縁シート全体広げ、延長部分を一対のセパレータ間に挟持するよう構成することにより、陽イオン交換膜と一対の電極とが一体化した単セル部分をセパレータ内に気密に収納してアノードガスとカソードガスのガスシールを行う機能と、異なる電位のセパレータ間および電極間を電気的に絶縁する機能とを同時かつ容易に得ることができる。

【0013】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づいて説明する。図1はこの発明の実施例になる固体高分子電解質型燃料電池を模式化して示す断面図である。図において、アノード4およびカソード5はいずれも厚み0.4mm程度のカーボンペーパーを多孔質の電極基板3とし、白金を20%担持したカーボン粉末とポリテトラフルオロエチレンの懸濁液との混合液を電極基板3の一方の面にスポイトで所定量滴下し、24時間真空乾燥した後、360°Cで15分間焼成し、厚み100μm程度の触媒層3を形成したものを用いた。また、陽イオン交換膜1はふっ素樹脂系陽イオン交換膜の溶液を触媒層3の表面に刷毛塗りし、80°C1時間乾燥する作業を2回繰り返して行い、重量1mg/cm²、厚み10μmの陽イオン交換皮膜1A、1Bをそれぞれの電極について形成し、両電極4、5を陽イオン交換皮膜同士が接触するよう重ね合わせ、200°Cで5分間ヒートプレスして陽イオン交換皮膜を相互に熱融着することにより、一体化した厚みがほぼ20μmの陽イオン交換膜1を形成した。なお、ヒートプレスを行うに際して陽イオン交換皮膜間に縦縁状のポリテトラフルオロエチレンのシートを挟んでヒートプレスし、シートの内周縁側が陽イオン交換膜1の層間に埋設されて一体化した棒状絶縁シート6を形成した。

【0014】上述のように陽イオン交換膜1に電極4、5および棒状絶縁シート6が結合して一体化した燃料電池の単セル部分は、陽イオン交換膜の外側に露出した棒状絶縁シート6の外周部分が、カーボンの焼結体等からなる一対のセパレータ7間に挟持され、それぞれの電極電位に保持されるセパレータ7、7間が電気的に絶縁されるとともに、セパレータ間の気密が保持される。また、セパレータ7はアノードガス通路8およびカソードガス通路9を備え、アノードガス8Aおよびカソードガス9Aをそれぞれの通路を介してアノード4およびカソード5に供給することにより電極反応が行われるが、両ガス通路間のガスシールも棒状絶縁シート6により保持される。

【0015】図2は実施例になる固体高分子電解質型燃料電池の出力電圧-電流特性(I-V特性)を従来例のそれと比較して示す特性線図であり、実施例では陽イオン交換膜1の厚みが従来例のその1/10程度に薄膜化されたことによりイオン電導抵抗が大幅に減り、かつ電極と陽イオン交換膜が相互に一体化して両者間の接触抵抗も大幅に減少するので、電流密度に対する電位降下が減少し、出力電圧Vを一定とすれば大きな出力電流を得られる発電特性の優れた固体高分子電解質型燃料電池を得ることができる。また、薄膜化により水膨張による寸法変化が減り、燃料電池の形態安定性が増すとともに、水の補給量も減ってその供給が容易化される。さらに、陽イオン交換膜溶液の濃度や塗り重ね回数の選択の

5

仕方により、陽イオン交換皮膜1A、1Bの厚みの自由度が向上するので、目的に応じて所望の厚みの陽イオン交換膜を容易に形成できる利点が得られる。

【0016】図3はこの発明の異なる実施例を模式化して示す断面図であり、陽イオン交換膜11を枠状絶縁シート6のほぼ全面を覆うよう拡張し、一対のセパレータ7、7間に挟持するよう構成した点が前述の実施例と異なっており、3層構造となった絶縁兼シール部により、異なる電位の電極間およびセパレータ間の電氣的絶縁およびガスシールをより確実に行える利点が得られる。また、陽イオン交換皮膜11A、11Bの面積の拡張方法としては、方形の電極4、5をそれぞれの外周縁に密着して包囲する額縁状で厚みが電極のそれと等しい治具を用い、溶液の塗布面を触媒層の表面積と治具の表面積との和に相当する面積に拡張し、陽イオン交換膜の溶液を治具の表面にまで渡って塗布し、乾燥処理することにより形成することができる。その際溶液の塗布面となる部分に皮膜との剥離が容易なアルミニウム箔等を用い、陽イオン交換皮膜の熱融着に際し、治具を電極同様に熱圧板として利用するよう構成すれば、薄い陽イオン交換皮膜を損傷することなく一体化した単セル部分を形成することができる。

【0017】

【発明の効果】この発明は前述のように、イオン交換膜を一対の電極それぞれの触媒層の表面にあらかじめ塗布形成された一対のイオン交換皮膜を、相互に熱融着して一体化した構造とするよう構成した。その結果、イオン交換膜があらかじめ電極と一体化した状態で補強されるので、既製の陽イオン交換膜を電極間に挟んだ構造の従来の固体高分子電解質型燃料電池では困難であったイオン交換膜の薄膜化が可能となり、イオン交換膜の厚みが従来のその1/10程度に薄膜化され、かつ電極表面にイオン交換膜が強固に結合した固体高分子電解質型燃料電池が得られる。したがって、イオン電導抵抗および電極との接触抵抗が下がり、出力電流に対する電圧降下も大幅に減少するので、優れた発電性能を有し、かつ薄膜化されて水膨張による寸法変化も減るので形態安定性に優れ、水分の補給が容易化された固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【0018】また、陽イオン交換皮膜をふっ素樹脂系陽

6

イオン交換膜の溶液を電極の触媒層表面に塗布し加熱乾燥したものとするよう構成すれば、塗布する塗膜の厚みにより所望の厚みの陽イオン交換膜を形成できるので、要求性能に好適な厚みの陽イオン交換膜を備えた固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【0019】さらに、枠状絶縁シートの内周縁を陽イオン交換膜の層間に埋設し、露出した枠状絶縁シートの外周部分を一対のセパレータ間に気密に挟持するか、あるいは陽イオン交換皮膜を枠状絶縁シート全体広げ、延長部分を一対のセパレータ間に挟持するよう構成するよう構成したことにより、陽イオン交換膜と一対の電極とが一体化した単セル部分をセパレータ内に気密に収納してアノードガスとカソードガスのガスシールを行う機能と、導電材からなるセパレータ間および電極間を電氣的に絶縁する機能とを同時かつ簡単に得ることが可能となり、優れたガスシール性能および絶縁性能を有する簡素化された構造の固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例になる固体高分子電解質型燃料電池を模式化して示す断面図

【図2】実施例になる固体高分子電解質型燃料電池のI-V特性を従来技術のそれと比較して示す特性線図

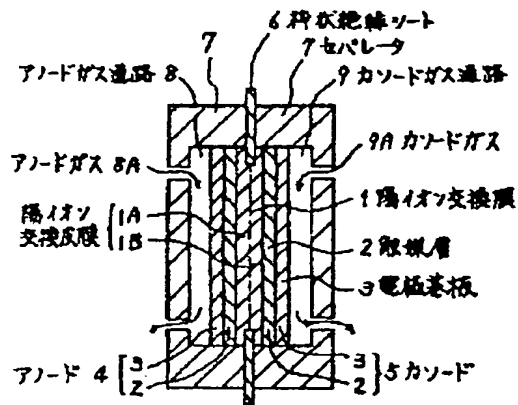
【図3】この発明の異なる実施例を模式化して示す断面図

【図4】固体高分子電解質型燃料電池の動作原理を示す説明図

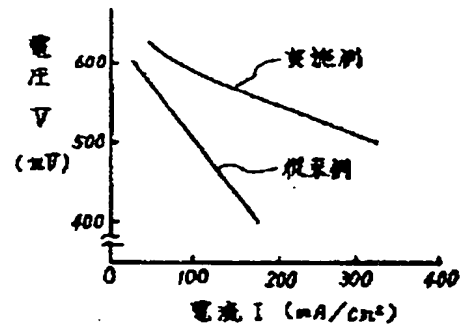
【符号の説明】

- 1 陽イオン交換膜
- 2 触媒層
- 3 電極基板
- 4 燃料極（アノード）
- 5 空気極（カソード）
- 6 枠状絶縁シート
- 7 セパレータ
- 8 アノードガス通路
- 9 カソードガス通路
- 11 陽イオン交換膜
- 11A 陽イオン交換皮膜
- 11B 陽イオン交換皮膜

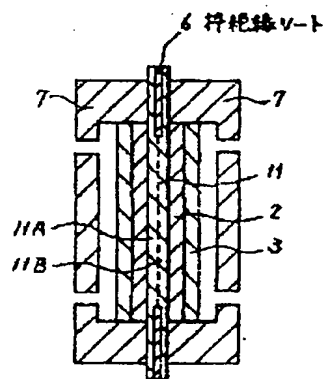
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

